

PM2.5 からみたエアロゾル粒子の人間環境への影響とその評価について*

Properties and Effects on Human Environment of Secondary Aerosol Particles in PM2.5 Standard

伊藤正行†

Masayuki ITOH

Abstract Optical properties and aerodynamic behavior of submicron aerosol particle were discussed stressed on the effects on the human environment from the viewpoint of PM_{2.5} standard. Main subjective is on the particle deposition efficiency of submicron volatile and non-volatile aerosols especially relating to the inhalation of such small particles into human lung. From such analysis, it was made clear that the PM_{2.5} standard is very effective criteria to evaluate the environmental risk of secondary aerosol particle generated by anthropological origin.

Keywords: Aerosol, Secondary particles, PM2.5, Inhalation, Environment

1. はじめに

1990年初頭よりEPAによって模索されてきた大気中浮遊粒子状物質の評価法の改訂は、従来の粒子沈降速度(大気中実効滞留時間)を基準にした、いわゆる10μmカットからより小さなサイズ、2.5μmカットを提案するものであった。これは単に粒径を微小側にシフトさせて大気中実効濃度の減少を要求する(50から15μg/m³)ものではなく、人為起源の微粒子発生に重きを置き、その人的・物的環境への影響を的確に評価するための改訂である。そのスケジュール(EPA Implementation Timeline for PM_{2.5} Standard)は下記に示すように2017年にまで及ぶものである。

1997	EPA issues Final PM2.5 NAAQS.
1999	EPA designates areas as "unclassifiable".
1998 – 2000	Monitors put in place nationwide.
1998 – 2003	Collect monitoring data.
2002	EPA completes 5-year scientific review of standards.
2002 – 2005	EPA designates non-attainment areas.
2005 – 2008	States submit implementation plans for meeting the standard.
2012 – 2017	States have up to 10 years to meet standards plus two 1-year extensions.

では、大気中浮遊粒子状物質の評価に何故このような大規模な改訂が必要なのか、それがエアロゾル粒子の特性・人的影響とどのように関係しているのか、そうすることで環境評価にどのような

利点が生じるのかを以下で見ていくことにする。

2. 大気中浮遊粒子状物質 PM10とPM2.5

Fig.1にいわゆる大気中微粒子(エアロゾル粒子)の分類表を示した。これから分かるようにPM2.5は分類で言えば大粒子以下のもの、PM10ではこれに巨大粒子が加わったものと見ることが出来る。

基本的に巨大粒子と大粒子でもっていわゆる微粒子の質量濃度の大部分を占める。それでは何故巨大粒子をわざわざ切り捨てて、大粒子のみの質量濃度で微粒子の生体影響も含めた環境評価を行おうとしているのであろうか？

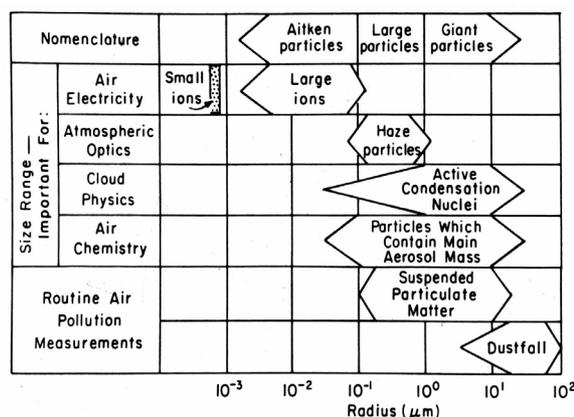


Fig.1 Nomenclature of natural aerosols and the importance of particle sizes for various atmospheric phenomena (From E. J. Junge, *Air Chemistry and Radioactivity*, p.112, Academic Press 1963).

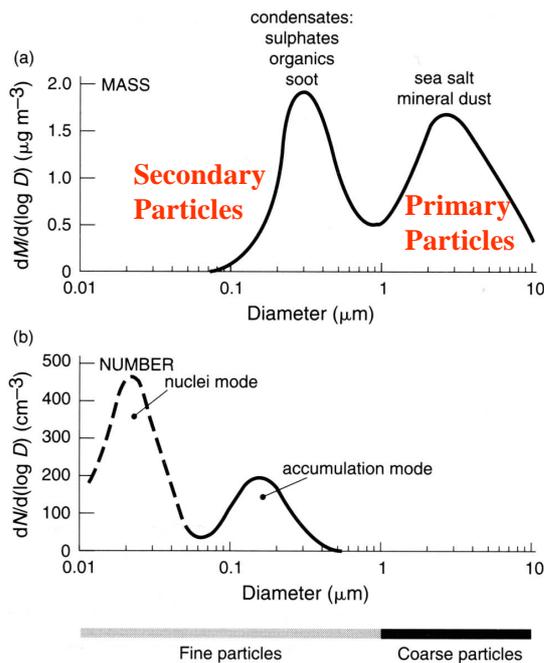


Fig.2 Schematic diagram showing the main features of the aerosol size distribution as a function of (a) mass, and (b) number.

Fig. 2は大気エアロゾルを観測したときに典型的に得られる粒度分布を表している。一般的に微粒子の粒度分布は何らかの人工的な改変が加えられない限り対数正規分布を示す。しかしながら、上で示した例は、この対数正規分布2つが合成された形、いわゆる二山構造 (Bimodal size distribution) である。

さて、この二山構造のうち、(a)のグラフで示した重量基準表示での左側の粒度分布に注目して頂きたい。この粒度分布の右側のすそ野に関し対数正規分布を仮定して延長していくとその先は粒径 $2.5 \mu\text{m}$ で横軸と交差する。PM10の観点から言えば、右側の粒子群を粗大粒子、左側の粒子群を微粒子という。しかしながら、巻き上げ粉じん、海塩粒子などの主に自然界に起因し、最初から粒子として存在するものを1次粒子と呼び、硫酸ミスト、ディーゼル煤、その他の炭化水素・オキシダントなどの化学反応、核生成などから、核生成と呼ばれる相転移をへて気体から生成される粒子を2次粒子と呼ぶばあいもある。これは粒子をPM10におけるように単に幾何学的な大きさで分けるのではなく、その生成因を明確にし、その影響・毒性評価をさらに徹底するための分類法である。

これより分かるように、PM2.5は2次粒子につ

いての環境影響評価であると言って良い。基本的に自然起因のPMは人間の制御の及ぶものではなく、無理にこれを制御しようとするのは人間のおごりであると共に還って自然環境の破壊を誘起することになりかねない。これに対して、通常、人為起源の排出物から発生することの多い2次粒子は、同じ意味から人為的に制御可能なものであると同時に、生体影響・毒性が自然起因のものに比して極端に高い。たとえば、四日市喘息などで明確にされたごとく深刻な肺機能障害を引き起こす。つまり、環境影響評価・環境制御効率をPMの毒性・制御可能性の視点からつまびらかにするためには、それらの要因をより先鋭に抽出することのできる2時粒子のデータそのものを用いる必要がある。

1次粒子は(b)のグラフから分かるように粒子数濃度は2次粒子に比較してそれほど多くはない。しかしながら現在標準となっているPMの評価法である重量濃度で表すとその関係は逆転する。端的に言えば、PM10では重量濃度的に非常に大きな割合を占めるが環境にそれほど大きな影響を与えない自然起源の1次粒子がノイズの働きをして、実際に測定された質量濃度が直接的な毒性・環境評価に結びつかない場合が多かったのである。

いっぽう、先に述べたように人為起源の2次粒子の大粒径側のすそ野は $2.5 \mu\text{m}$ であるので、2次粒子のみの濃度評価を行うためには計測値の $2.5 \mu\text{m}$ カットが重要な意味を持つ。EPAが20年以上の歳月を掛けてPM10からPM2.5にPM基準の変更を行った最大の理由がこれである。

ところで、測定基準がPM10からPM2.5に換わると言うことで測定器メーカー、日本の環境省はそれらに対応した標準測定法の開発・策定に大わらわである。素人目には測定ダイナミックレンジが狭くなったのであるから、かえって測定は容易になるはずであるが、測定器メーカーはEPAからこのスタンダードが公表されるとなぜパニックに陥ったのであろうか。次の節ではエアロゾル粒子の物性・動特性の観点からこの問題を論じる。

3. 微小エアロゾル粒子の動力学と光学特性

エアロゾル粒子の生成・成長・動力学は下記のように分類される。

- a) 核生成 (Nucleation)
 - 均一核生成
 - 不均一核生成
 - イオン誘起核生成

- b) 凝縮成長 (Condensational Growth)
 - 吸湿性 (Volatile)
 - 非吸湿性 (Nonvolatile)
- c) 凝集成長 (Coagulation)
 - ブラウン (拡散) 凝集 (Brownian)
 - 乱流凝集 (Turbulent)
- d) 沈着と沈降
 - 拡散沈着 (Diffusional Deposition)
 - 慣性沈着 (Inertial Deposition)
 - 重力沈降 (Gravitational Sedimentation)

さらに液体中微粒子に比して媒質分子の平均自由行程が比較的大きなエアロゾル粒子の場合、流体を連続体として扱うことの出来ない場合も生じ、それに伴う下記のような動的特異性を考慮しながら、粒径依存の各種支配方程式により計算する必要がある。

- a) 粒径の流体滑補正： カニンガム補正係数
- b) 適合係数
 - 熱適合係数
 - 運動量適合係数
 - 付着係数
- c) 支配方程式
 - 自由分子流領域 - ボルツマン方程式
 - 遷移領域 - BBGKY 方程式
 - 滑り流領域 - 2次粘性係数を取り入れたランジュバン方程式，滑り補正を行ったナービエストークスの式
 - 連続領域 - ナービエストークスの式

これらをまとめると以下のような一般動力学方程式とよばれる微分積分方程式となる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -u \cdot \nabla f + \nabla(\epsilon \nabla f) \quad \text{輸送・拡散}$$

$$+ F(m, M, r, t) \quad \text{新粒子生成 (核生成)}$$

$$+ \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift(growth)}} \quad \text{化学反応、蒸発、凝縮 (吸着)}$$

$$+ \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coagulation}} \quad \text{凝集}$$

$$- \nabla_p \cdot f \quad \text{除去}$$

$$+ S(m, M, r, t) \quad \text{発生源からの付加}$$

一般動力学方程式は様々な化学工学的プロセスの解析に用いられているが、これらの各項の流体力学的な部分にナービエストークスの式を用い

る限り、適用可能な範囲はカニンガムの補正が可能な粒径までである。

動力学特性と合わせ、上記の定義・具体的内容についての概要は講演でお聞き頂き、詳細は Brock and Hidy[1]などのモノグラフを参照して頂くとして、これらの前ページからわたるタームの示すところは、基本的にエアロゾル粒子の動力学は $1 \mu\text{m}$ と $0.3 \mu\text{m}$ を境としてその物性・取り扱い手法に関して様相が大きく変化することである。つまり、PM2.5 という基準では、ナービエストークスの式で何とかつじつまを合わせてきた PM10 の動力学解析手法は、最早近似解としても大幅な変更を強いられることとなった。

このことをより明確に示すために、エアロゾルの測定で良く用いられる光学測定に関する話題に移る。Fig. 3 に単色光レーザーを利用した典型的な静的光散乱微粒子計測装置の概略を示した。

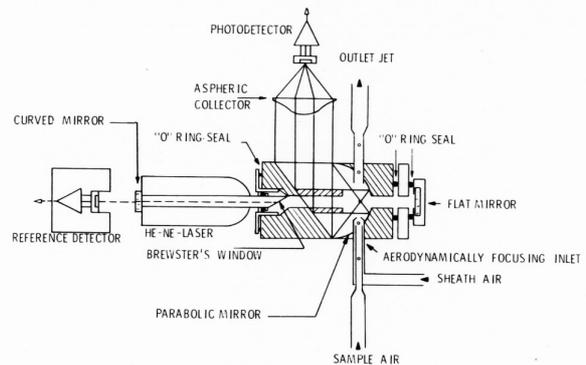


Fig.3 Schematics of optical arrangement of LAS (Laser Aerosol Sizer).

この装置は特に高性能な装置なので測定限界は公称 $0.08 \mu\text{m}$ と言われている。しかし、実際は $0.1 \mu\text{m}$ が限界であろう。ミー散乱理論基礎を置く通常の静的光散乱測定装置では電子系のノイズなどの影響により $0.3 \mu\text{m}$ が測定限界であると考えて差し支えない。

これは Fig.4 に示したごとく、ミー散乱では粒径の4から2乗に比例して散乱光量が増し $1 \mu\text{m}$ と $0.1 \mu\text{m}$ では実に10000倍もの光量差が出ることに起因する。しかしながら、これも $1 \mu\text{m}$ を超える頃からその光量は粒子の散乱断面積に徐々に比例するようになる。

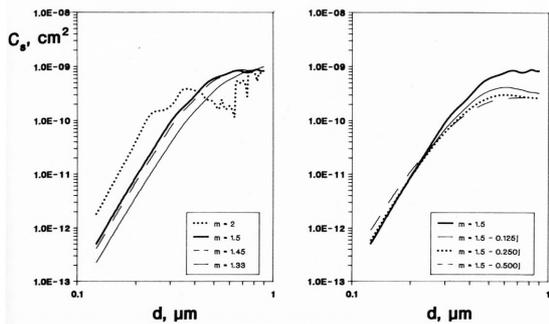


Fig. 4 Scattered light intensity as the functions of diameter and refractive index of particles in sub-micron range.

光散乱での微粒子計測の難しさには、散乱光量が粒子を構成している物質の屈折率に依存していることにも起因する。光に対して物質は通常いわれる屈折率 (n) とその光の吸収率 (k) を持つ。この2つの量は複素屈折率 (m) と呼ばれ

$$m = n + ik \quad (1)$$

で定義される。Fig.4 から分かるように PM2.5 で重要となる $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子ではこの屈折率依存性が高く、正確な屈折率の分からない2次粒子の光学測定はここでも大きな難問に直面することになる。いっぽう、PM10 では測定の主体となるのは回折効果が強く効いてくる $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子であったため、 k が大きな粒子以外、屈折率はそれほど大きな問題ではなかった。また、そのような粒子は基本的に自然起源のものであるので、それほど大きな k を持つものも少なかった。

この屈折率推定の難しさは次のカーボンの例で端的に示すことが出来る。Fig.5 に2組の研究者によって分散理論から計算されたカーボンの複素屈折率の光波長依存性のグラフを載せた[2,3]。

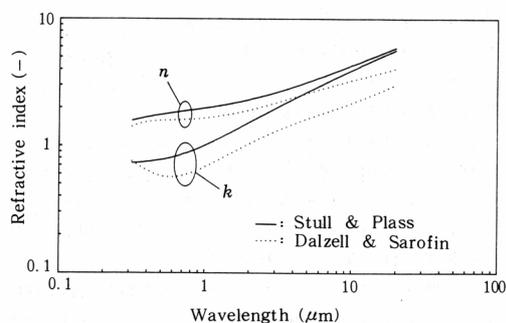


Fig. 5 Complex refractive index of carbon as a function of light wavelength.

一口にカーボンと言ってもその構造はグラフ

アイト、アモルファスカーボンなど様々である。このグラフにおける差はおそらくそれぞれの計算で用いたカーボン試料の構造差に因るのであろう。しかしながら、実際の粒子測定に於いてカーボン粒子の構造などを測定するものはいない、と言うより千差万別でほとんど不可能である。

このように重量濃度の測定主体が $1 \mu\text{m}$ 以上であった PM10 に比べて PM2.5 では、それまではお茶を濁していたエアロゾル粒子に関する原理的な難しさが表面に直接出てくる。そのため、今までのような大粒径側にウエイトを置いた近似手法では対処できなくなる。次の節では微粒子の生体影響で最も深刻な影響を及ぼす肺気道内沈着に於いて PM2.5 で代表されるサブミクロン粒子の動的挙動を見てみよう。

4. 肺気道内におけるサブミクロン粒子の挙動

エアロゾル粒子の示す生体作用の内、最も重要かつ深刻なものは、その肺気道内沈着とそれによる各種呼吸器・循環器疾、ならびに癌化作用である。EPA が PM10 を改訂して PM2.5 を策定するきっかけとなったのもこれら肺疾患予防への確固たる対策をとるということが主要な目的である。彼らはこのことを次のように述べている。

1. Increased premature deaths, primarily in the elderly and those with heart or lung disease.
2. Aggravation of respiratory and cardiovascular illness, leading to hospitalizations and emergency room visits in individuals with heart or lung disease and children.
3. Lung function decrements and symptomatic effects such as those associated with chronic bronchitis, particularly in children and asthmatics.
4. Increased work loss days and school absences.
5. Changes to lung structure and natural defense mechanisms.

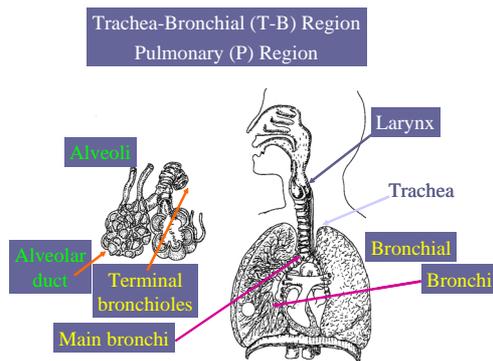


Fig.6 Schematics of human lung structure

人間の肺は深部に行くほど流速が遅くなり吸入された粒子の粒径によりその沈着部位が異なる。Fig.6 に人肺の模式図を示した。一般に咽喉部とよばれる部位の流速は早く比較的大きな粒子が慣性で沈着する。それ以降の気管支では拡散沈着と重力沈降、さらに深部の肺胞では拡散が支配的になる。これらの現象を肺動力学に基づいて計算した結果を Fig.7 に示した。Wibel モデルを人肺モデルとして用いている[4]。

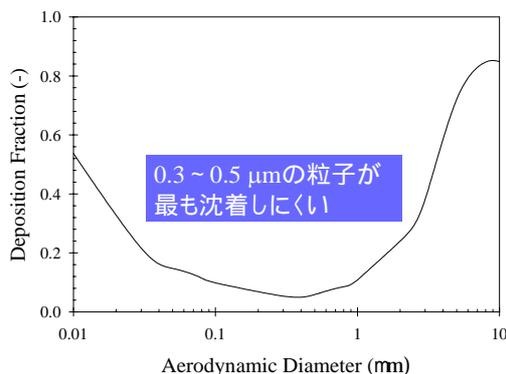


Fig.7 Non-volatile particle deposition fraction in human lung as a function of aerodynamic diameter.

大きな粒子は慣性で、小さな粒子は拡散で気道壁に沈着する。このため、先ほど述べたように、肺気道を経由した Drug Delivery の立場からは粒径を制御することによってその投入（沈着）部位を的確にコントロールできる。しかしながら、Fig.7 から明確に分かるように、その境目 0.3 μm 程度の大きさのサブミクロン粒子は沈着率が非常に小さい。したがって、逆にこの大きさの粒子が最も肺深部に達すると考えても良い。

昨今、ナノ粒子の肺疾患に及ぼす影響が議論されることが多い。しかしながら、上記の肺気道内における微粒子動力学の議論から分かるように

真の意味でのナノ粒子は拡散により低次分岐気管支で取り去られる割合が多く、その後は気道内繊毛により外部に排出される。つまり、通常の重量濃度も非常に少ないナノ粒子の肺気道上皮からの吸収、それに伴う生体影響は多くないと言って良い。

いっぽう、ナノであるから肺気道上皮からの吸収が容易になされるという意見もある。が、これにも疑問がのこる。粒子の肺上皮での吸収の形態は、(1) 上皮への沈着、(2) 周りの体液による融解・液状化、(3) 溶液が細胞膜を通して浸透、と考えるのが妥当であろう。この場合、生体影響の基本パラメータは沈着量(重量)であり、0.1 μm の粒子 1 個の沈着は 10nm の粒子 1000 個の沈着と等価である。また、血中に固形ナノ粒子が見られるという意見も聞くが粒子が融解してもその程度の大きさの粒子は残り、細胞間隙を通して吸収されることもあるので、これを一概にナノ粒子の直接吸収であると言うことは無理がある。

話を本節の主題であるサブミクロン粒子に戻す。一般の肺気道沈着モデルに用いられる粒子は非吸湿性の固体粒子であり、気道中でその大きさを変えない。肺気道内の水蒸気圧は殆ど飽和状態であっても固体ナノ粒子の上に水分子が凝縮することはない。つまり、非吸湿性の粒子への単一成分気体(水)の凝縮はいかなる場合であっても過飽和状態にならなければ生じない。しかもその過飽和度はその粒径が小さくなるほど大きくなる。この効果をケルビン効果と言い、具体的には Fig.8 に示したような値を取る。

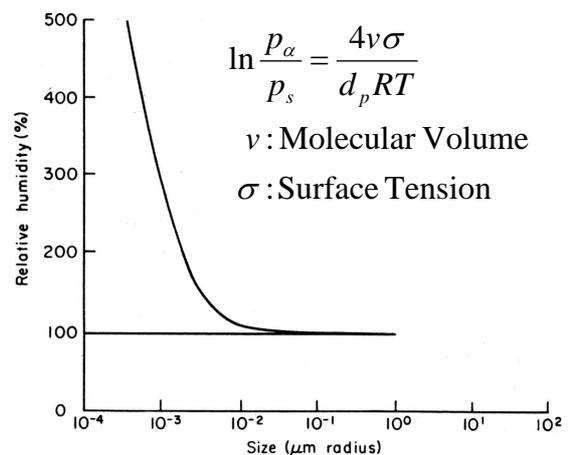


Fig.8 Relationship of the Kelvin effect and particle diameter.

しかしながら、この状況は粒子が吸湿性であると大きく変わる。海塩粒子等のように塩・電解質

を含む粒子、カーボン主体の多孔性粒子、一部のストなど主に人為起源の粒子にこのようなものが多い。このような粒子の場合、水蒸気圧が飽和圧以下でも下記の Fig.9 の式に従って粒子は成長する。またこれに関連して Fig.10 には肺気道に吸入された粒子がそれぞれの部位に到着するまでの時間を示した。

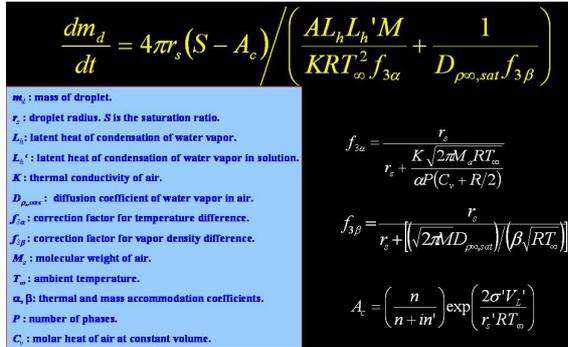


Fig.9 Model equation of volatile aerosol particle.

上では吸湿性、あるいは溶解性の粒子の場合には過飽和でなくとも粒子は成長すると述べた。しかしながら、この場合も粒子は無制限に成長するわけではない。上記の式を実際に解析すれば分かるが、やはり過飽和にならない限り粒子の成長には限りがある。また、これには粒子に含まれる電解質などの溶質の量も大きく関係する。

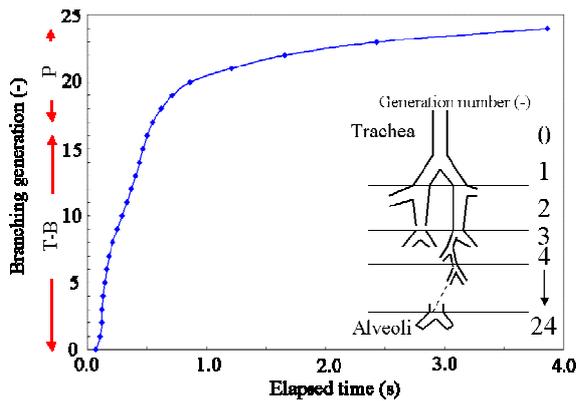


Fig.10 Generation number of human lung and elapsed time particle to the position of each branch.

Fig.11 に、この関係を図示した。これをケーラー曲線という。肺に吸入されたサブミクロン粒子

は 0.2 sec 以内にケーラー曲線で言うところの最大値に到達する。ただし、そのときには Fig.10 から分かるように、最も沈着しにくいと言われるサブミクロン粒子は相当深部の気道ブランチまでも到達している。非吸湿性粒子であれば、Fig.7 で示したように殆ど沈着することもなく、そのまま気道外へ排出される。しかしながら、吸湿性粒子の場合は深部に達したところで重力沈降と慣性力が大きく効く粒径までに成長するため、通常考えられる以上に大きな沈着を、それも肺深部において起こす。この関係を具体的に示す吸湿性粒子の沈着効率に関するグラフを Fig.12 に示した。

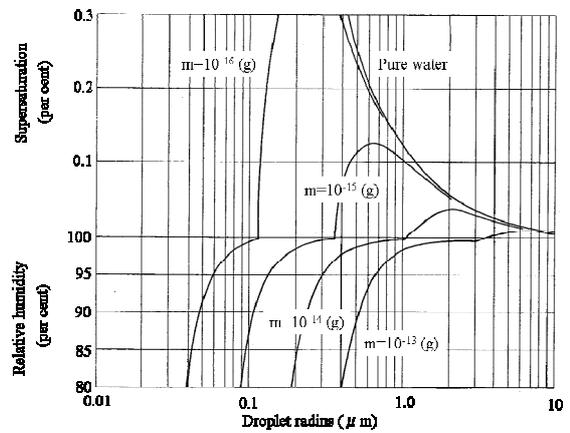


Fig. 11 Equilibrium relative humidity as a function of droplet radius for solution droplet (m is the initial mass of solid in a particle)..

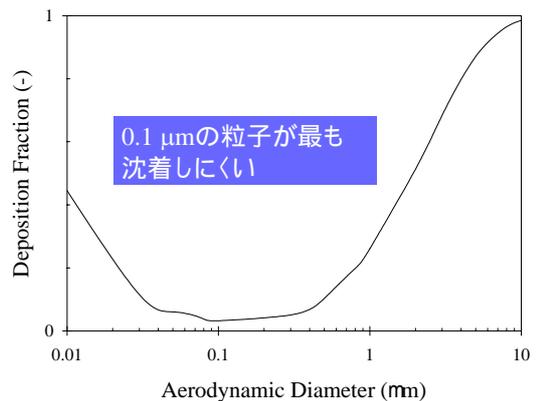


Fig.12 Volatile particle deposition fraction in human lung as a function of aerodynamic diameter.

粒子が吸湿性の場合、肺疾患への寄与はサブミクロン粒子が最も大きい。特に非吸湿性の場合と異

なり肺深部まで到達した後沈着するため、病理学的にその挙動によっては非常に深刻な症状を起こす可能性がある。現在、このような吸湿性粒子についての沈着挙動の計算を進めているが、気道内の各ブランチにおいて時々刻々と粒径が変化するために従来の固定粒径に基づいた数値モデルでは十分な対応が出来ない。そのため、今回示したデータも最終的なものではない。しかしながら、これらの複雑さも昨今の計算機資源の進展によって、それほど困難なものではなくなり、極く近い将来より明確な計算結果を出せるものと期待している。

6. 結 言

PM2.5 という視点からサブミクロンエアロゾル粒子の物性、挙動を概説した。昨今、微粒子の研究はサブミクロンからナノ粒子へと移っており、PM2.5 よりもさらに小さな PM1 などと言う話も聞く。しかしながら、これらは 2.5 μm という値がいかなる意味を持つか、また肺動力学に基づいた正確な粒子の挙動解析の結果を十分理解しない奇をてらったものであると言っても過言ではない。

微粒子の環境影響を議論する場合、やはり最も重要な粒径範囲はサブミクロン領域であり、この意味から言って PM2.5 は非常に重要な評価基準であるといえる。

してナノテクとの関連からナノ領域へとそのダイナミックレンジを広げている。しかしながら、その基本はあくまでも粒子である。粒子が分子になってはもはやエアロゾルではない。それと同じように粒子沈着による影響評価はその重量によっている。これを個数濃度に変えようという動きもあるが、粒子は分子ではないという言葉からこの是非を考えて頂ければ幸いである。

参考文献

- [1] Hidy, G. M. and Brock, J. R., *The Dynamics of Aerocolloidal Systems*, Pergamon (1970).
- [2] Stull, V. R. and Plass, G. N., *J. Opt. Soc. Amer.*, **50**, 212-129 (1960) .
- [3] Dalzell, W. H. and Sarofim, A. F., *Transaction of the ASME, J. Heat Transfer*, **91**, 100-104 (1969).
- [4] ICRP (ed.), *ICRP Publication 66, Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection*, pp.324, Elsevier Science Health Science Div (1994).

* 2006年3月13日講演：版權、その他の問題のため、講演内容・用いた図面などに削除・変更があります。

† 同志社大学工学部・物質化学工学科
(mito@mail.doshisha.ac.jp)

〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1 - 3

エアロゾルの研究は古くて新しい。ティンダル現象から始まった研究はサブミクロン領域へ、そ